

ROYAUME DU MAROC
المملكة المغربية

Ministère de l'Enseignement Supérieur,
de la Formation des Cadres et de la Recherche Scientifique

Présidence du Concours National Commun 2015
École Nationale Supérieure d'Électricité et de Mécanique



CONCOURS NATIONAL COMMUN

d'Admission dans les Établissements de Formation
d'Ingénieurs et Établissements Assimilés

Édition 2015

ÉPREUVE DE CHIMIE

Filière **MP**

Durée **2** heures

Cette épreuve comporte 5 pages au format A4, en plus de cette page de garde
L'usage de la calculatrice est ***autorisé***

- *On veillera à une présentation et une rédaction claires et soignées des copies. Il convient en particulier de rappeler avec précision les références des questions abordées.*
- *Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant clairement les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.*
- *Toutes les réponses devront être très soigneusement justifiées.*
- *Si un résultat donné par l'énoncé est non démontré, il peut néanmoins être admis pour les questions suivantes. Ainsi, les diverses parties du problème sont relativement indépendantes entre elles.*

Le dihydrogène : un combustible d'avenir

Données :

- Masse molaire atomique de l'hydrogène : $M(H) = 1{,}008\ g.mol^{-1}$.
- Masse molaire atomique du zirconium : $M(Zr) = 91{,}22\ g.mol^{-1}$.
- Constante de Nernst à 25 ℃ : $\frac{RT}{F}\ln(10) = 0{,}059\ V$.
- $T(K) = t(℃) + 273$.
- l$F = 96500\ C.mol^{-1}$.
- Les gaz seront considérés parfaits et les solutions aqueuses diluées.
- Le constituant A en solution aqueuse est noté $A_{(aq)}$, A en phase solide est noté $A_{(s)}$, A en phase gazeuse est noté $A_{(g)}$ et A en phase liquide est noté $A_{(l)}$.
- Nombre d'Avogadro : $N_A = 6{,}02.10^{23}\ mol^{-1}$.
- Pression de référence : $P^0 = 1\ bar = 10^5\ Pa$.
- $R = 8{,}314\ J.K^{-1}.mol^{-1}$.
- Potentiels standards à 25 ℃ :

Couple	$O_{2(g)}\ /\ H_2O_{(l)}$	$H^+_{aq}\ /\ H_{2(g)}$
Potentiel standard	$E_1^\circ = 1{,}23\ V$	$E_2^\circ = 0{,}00\ V$

L'énergie, comme l'eau, est une ressource qui se raréfie et devient un nouvel enjeu mondial de taille. Un développement durable impose le recours vers de nouvelles formes d'énergie amies de l'environnement. Le dihydrogène est une matière première importante de l'industrie chimique, de l'industrie métallurgique et de la pétrochimie. Il est aussi utilisé dans les domaines de l'électronique et du traitement des produits alimentaires.

La production de dihydrogène en vue d'une utilisation énergétique semble avoir de l'avenir, que ce soit avec les piles à combustibles ou les moteurs à combustion interne. D'autre part, face aux préoccupations

environnementales croissantes et contrairement à d'autres sources d'énergie, le dihydrogène a l'avantage d'être une énergie « propre ».

Ce problème propose l'étude de quelques propriétés chimiques de l'hydrogène, la production du dihydrogène, son stockage et son application en production d'énergie. Il est composé de parties totalement indépendantes, à l'intérieur desquelles de nombreuses questions peuvent être traitées indépendamment les unes des autres.

1. Atomistique

L'hydrogène est l'élément chimique le plus abondant dans l'Univers. L'élément hydrogène naturel a deux isotopes : l'hydrogène ${}^{1}_{1}H$ majoritaire et le deutérium ${}^{2}_{1}H$.

1.1. Donner la définition du terme isotope.

1.2. Que signifient l'indice 1 et l'exposant 2 relatifs à l'isotope ${}^{2}_{1}H$?

1.3. Représenter, en le justifiant, l'échelle des nombres d'oxydation avec les valeurs adoptées par l'hydrogène et donner pour chaque valeur un exemple de composés d'application.

1.4. Le spectre de masse du dihydrogène ionisé donne trois pics pour des masses (2,016 ; 3,022 ; 4,028). Les intensités de chacun de ces pics sont (0,99968 ; 0,000312, x).

1.4.1. Attribuer chaque pic à une molécule de dihydrogène que vous expliciterez.

1.4.2. Quelles sont les abondances relatives des isotopes de l'hydrogène ?

1.4.3. Déterminer la valeur de x, fraction molaire de la molécule de dihydrogène correspondant au troisième pic.

1.5. Justifier l'existence de la molécule de H_2 et la non-existence de la molécule de He_2.

2. Production du dihydrogène par reformage du gaz naturel

Le dihydrogène peut être produit par différents procédés. L'objet de cette partie est d'en étudier la production par reformage catalytique du gaz naturel. Le reformage du gaz naturel par de la vapeur d'eau surchauffée (procédé appelé vaporeformage) sur catalyseur au nickel est la réaction la plus appropriée à la production de dihydrogène :

$$CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + 3H_{2(g)} \qquad (1)$$

Cet équilibre de reformage du méthane ne se fait pas seul mais s'accompagne toujours de la réaction de conversion du monoxyde du carbone d'équation-bilan :

$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + H_{2(g)} \qquad (2)$$

Les enthalpies standard respectives de ces deux réactions sont, à la température $T = 760\,°C$: $\Delta_r H_1^0(760\,°C) = 249\,kJ.mol^{-1}$ et $\Delta_r H_2^0(760\,°C) = -32\,kJ.mol^{-1}$.

2.1. Citer une utilisation du dihydrogène dans l'industrie des engrais.

2.2. Les réactions de reformage du gaz naturel sont conduites en présence d'un catalyseur solide à base d'oxyde de nickel NiO.

2.2.1. Que se passerait-il si l'on n'utilise pas le catalyseur au nickel ? Définir alors un catalyseur.

2.2.2. De quel type de catalyse s'agit-il ? Sous quelle forme doit être introduit le catalyseur pour une efficacité maximale ?

2.2.3. Le rendement thermodynamique est-il modifié par la présence du catalyseur ?

2.3. Quelle est qualitativement l'influence d'une hausse de température à pression constante et en système fermé pour l'équilibre (1) seul ? pour l'équilibre (2) seul ?

2.4. Quelle est qualitativement l'influence d'une hausse de température à pression constante et en système fermé pour l'équilibre (1) seul ? pour l'équilibre (2) seul ?

2.5. Justifier l'intérêt de travailler en excès de vapeur d'eau.

2.6. La réaction de reformage se déroule à la température $T = 760\,°C$ sous la pression $P = 33\,bars$, avec une charge initiale de gaz naturel dans un rapport molaire $H_2O/\,CH_4 = 3$.

Dans la suite de cette partie, on considère la réaction d'équation bilan :

$$CH_{4(g)} + 2H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + 4H_{2(g)} \qquad (3)$$

L'entropie standard de cette réaction, à la température $T = 760\,°C$, est : $\Delta_r S_3^0(760\,°C) = 262\,J.K^{-1}.mol^{-1}$.

2.6.1. Calculer l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G_3^0(760\,°C)$ et la constante d'équilibre $K_3^0(760\,°C)$ de l'équilibre (3) à la température $T = 760\,°C$.

2.6.2. Exprimer la constante d'équilibre $K_3^0(760\,°C)$ en fonction du taux α de dissociation du méthane dans ces conditions.

2.6.3. Calculer α sachant qu'à l'équilibre le pourcentage molaire de méthane dans le mélange gazeux sortant du four est d'environ 8%.

2.7. Proposer une autre voie de synthèse du dihydrogène.

2.8. L'énergie issue de dihydrogène produit par vaporeformage du méthane peut-elle être considérée comme une énergie propre ?

3. Stockage du dihydrogène

Le stockage du dihydrogène est encore problématique. Parmi les solutions envisagées, il y a le stockage du dihydrogène sous forme atomique, au sein d'un matériau métallique.

Le zirconium réagit avec l'hydrogène pour engendrer un hydrure métallique interstitiel non stœchiométrique de formule ZrH_y. Dans cet hydrure, le métal occupe tous les nœuds du réseau cubique à faces centrées, l'hydrogène occupe les sites interstitiels du réseau cristallin métallique.

3.1. Représenter la maille élémentaire du zirconium. Combien y a-t-il d'atome de Zr par maille élémentaire ?

3.2. Combien de sites vacants (octaédriques (O) et tétraédriques (T)) trouve-t-on dans la maille élémentaire du zirconium ?

3.3. Calculer en fonction du rayon métallique r les rayons r_O et r_T de la sphère maximale pouvant pénétrer, sans déformation, respectivement dans ces deux sites du réseau. Calculer numériquement r_O et r_T. On donne la valeur du rayon de l'atome métallique : $r = 160\ pm$.

3.4. Le rayon attribué à l'atome d'hydrogène est $r' = 37\ pm$. En déduire le type de sites compatibles avec l'encombrement.

3.5. En réalité, les atomes d'hydrogène se logent dans tous les sites de l'autre type. Dessiner la maille de l'hydrure métallique et donner la formule stœchiométrique de cet hydrure. A quelle structure connue vous fait penser cet hydrure métallique ?

3.6. L'aptitude au stockage du zirconium s'exprime par sa capacité volumique d'adsorption $C_{va}(Zr)$, définie comme le rapport de la masse de dihydrogène absorbée au volume unitaire de zirconium pur.

3.6.1. Exprimer $C_{va}(Zr)$ en fonction du volume v_i de la maille et de la quantité n_i de dihydrogène absorbée. Calculer sa valeur numérique.

3.6.2. Calculer la masse minimale de zirconium solide nécessaire pour produire la même quantité de dihydrogène qu'un réservoir contenant $m = 700\ kg$ de gaz liquéfié. Conclure.

4. Energie libérée par la combustion du dihydrogène dans une pile à combustible

Le dihydrogène semble être le carburant par excellence pour les véhicules du futur utilisant la pile à combustible, type hydrogène-oxygène. Grâce à la conquête spatiale, une âpre compétition technologique s'est engagée car cette pile permet une propulsion propre devançant de très loin les moteurs thermiques en rendement. La pile à combustible type hydrogène-oxygène, présente deux avantages : faire appel à des réactifs (dioxygène de l'air et dihydrogène) disponibles en grande quantité et être non polluante.

4.1. La réaction qui génère de l'énergie se fait entre le dihydrogène et le dioxygène de l'air. Son équation bilan s'écrit :

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightleftharpoons H_2O_{(l)} \qquad (4)$$

4.1.1. Expliquer en quoi cette réaction est une source non polluante d'énergie.

4.1.2. Quelle énergie peut dégager la combustion de 1 kg de dihydrogène à 25 ℃ et sous $P^0 = 1\,bar$? Comparer à l'essence de pouvoir calorifique $45\,MJ.kg^{-1}$. On donne l'enthalpie de formation de l'eau : $\Delta_f H^0\big(H_2O_{(l)}\big) = -285{,}2\,kJ.mol^{-1}$ à 25 ℃.

4.2. Pour récupérer l'énergie libérée par la réaction (4), la solution technologique envisagée consiste à utiliser une pile à combustible. Le principe de cette pile a été découvert par l'électrochimiste William Grove en 1839, mais son utilisation réelle ne date que des années 1960, à l'occasion des programmes spatiaux de la NASA. Il consiste à utiliser du dihydrogène pour stocker et transporter de l'énergie. L'écriture symbolique de la pile est :

$$Pt\big|H_{2(g)}(1\,bar)\big|H_2O_{(l)}, KOH\ (1\,mol.L^{-1})\big|O_{2(g)}(1\,bar)\big|Pt.$$

4.2.1. Dessiner le schéma de la pile. Préciser sur ce schéma sa polarité, l'anode, la cathode ainsi que le sens de déplacement des électrons et du courant quand le circuit est fermé électriquement par un conducteur ohmique.

4.2.2. Ecrire les deux demi-équations se produisant respectivement à l'anode et à la cathode dans le milieu électrolytique contenant la potasse KOH, basique. Montrer que, globalement, les réactions se produisant aux électrodes sont équivalentes à la réaction de synthèse de l'eau.

4.2.3. Donner l'expression de la force électromotrice e de cette pile en fonction de E_1^0, E_2^0, $P(O_2)$ et $P(H_2)$, le pH ayant même valeur dans les deux demi-piles. Calculer numériquement e dans le cas où $P(O_2) = P(H_2) = 1\,bar$.

4.2.4. Pour une pile de 10 kW, calculer la charge débitée en une heure. En déduire la consommation en $g.h^{-1}$ en dihydrogène, puis en dioxygène.

4.2.5. L'alimentation électrique d'une navette spatiale est réalisée par trois modules « piles à combustibles » Hydrox. Chacun de ces modules est composé de 32 piles à combustible branchées en série, chacune étant alimentée en dihydrogène à une électrode et en dioxygène à l'autre électrode. Son électrolyte est constitué par une solution aqueuse concentrée d'hydroxyde de potassium, KOH, basique. La tension aux bornes d'une pile est égale à $U = 0{,}875\,V$, l'intensité du courant produit, en moyenne est $I = 250\,A$. Quelle est l'énergie fournie par un module lors d'un vol de 10 jours ? Si l'on suppose qu'une personne consomme quotidiennement en moyenne $2{,}0\,L$ d'eau, l'eau alors produite suffit-elle à la consommation pour un équipage de 5 astronautes pour un vol de 10 jours ?

4.2.6. Quels peuvent être les inconvénients d'une pile à combustible type hydrogène-oxygène ?

FIN DE L'ENONCE.